

007572871

WPI Acc No: 1988-206803/198830

XRAM Acc No: C88-092272

XRPX Acc No: N88-157664

**Recording material - with discoloration resistant ink receiving layer  
contg. silicon contg., pigment and binder**

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Inventor: AKIYA T; ARAI R; MUNAKATA M; SAKAKI M

Number of Countries: 006 Number of Patents: 011

**Patent Family:**

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 275711	A	19880727	EP 87311489	A	19871229	198830 B
JP 63166586	A	19880709	JP 86310122	A	19861229	198833
JP 63252780	A	19881019	JP 8788096	A	19870410	198848
JP 1008086	A	19890112	JP 87162471	A	19870701	198908
JP 1011877	A	19890117	JP 87167861	A	19870707	198908
JP 1075280	A	19890320	JP 87232379	A	19870918	198917
JP 1108083	A	19890425	JP 87265710	A	19871020	198923
US 5041328	A	19910820	US 87137819	A	19871024	199136
EP 275711	B	19911116				199145
DE 3774421	G	19911212				199151
JP 96013569	B2	19960214	JP 8788096	A	19870410	199611

Priority Applications (No Type Date): JP 87265710 A 19871020; JP 86310122 A 19861229; JP 8788096 A 19870410; JP 87162471 A 19870701; JP 87167861 A 19870707; JP 87232379 A 19870918; JP 87162861 A 19870707

Cited Patents: 3.Jnl.Ref; EP 128956; EP 174859; GB 2088777; JP 61043593; JP 61047290; JP 61057379; JP 61057380; JP 61061887; US 4446174; US 4460637; JP 43000593; JP 47000290

**Patent Details:**

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 275711	A	E 25		

Designated States (Regional): DE FR GB IT

EP 275711 B

Designated States (Regional): DE FR GB IT

JP 96013569 B2 8 B41M-005/00 Based on patent JP 63252780

**Abstract (Basic): EP 275711 A**

A recording material has a substrate and an ink receiving layer contg. a Si-contg. pigment and a binder. The material has a discolouration delta E (asterisk)ab of Food Black 2 of not more than 20 (pref. not more than 10) according to the ozone test.

Also claimed is recording the above material with ink droplets contg. water soluble dye.

USE/ADVANTAGE - The material is used for ink jet recording and gives good quality prints with good storability and resistance to indoor discolouration (change of hue).

0/0

**Abstract (Equivalent): EP 275711 B**

A recording medium, comprising a substrate, a ink receiving layer on the substrate, the ink-receiving layer containing a silicon-containing pigment and a binder, wherein the recording medium exhibits discoloration deltaEab of C.I. Food Black 2 of 20 or less according to the ozone test.

(26pp)

**Abstract (Equivalent): US 5041328 A**

The pref. porous, ink receiving layer of a recording material contains (A) an Si contg. pigment having a specific surface 10-100 m2/g (B) 10-80 wt% Al2O3 particles and (C) a binder. The discolouration DeltaE ab of CI Food Black 2 according to the ozone test is up to 20 (pref. up to 10) for the medium. (B) pref. has a specific surface 1-500 (esp 10-200) m2/g and a particle size 0.001-10 microns. The medium also has an underlayer below the ink receiving layer contg. a like pigment with a particle size greater than that of (A) and conforming with the

above discolouration test. The wt ratio (A):(C) in the image receiving layer is 1:3 to 5:1 (esp 1:2 to 3:1). ADVANTAGE - The recorded image has a long storage life with little in door deterioration. The medium has an excellent soil resistance, excellent ink absorption and colour forming characteristics of dye, high quality images and resolution are also obtd. (13pp)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平8-13569

(24) (44) 公告日 平成 8 年 (1996) 2 月 14 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00	B			
	A			
D 2 1 H 19/38			D 2 1 H 1/ 22	B

発明の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願昭62-88096	(71) 出願人	999999999 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	昭和62年(1987)4月10日	(72) 発明者	新井 竜一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(65) 公開番号	特開昭63-252780	(72) 発明者	坂木 守 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(43) 公開日	昭和63年(1988)10月19日	(72) 発明者	棟方 恵美 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 丸島 儀一
		審査官	伊藤 昌哉
		(56) 参考文献	特開 昭62-19483 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 被記録材及びそれを用いた記録方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材と該基材上に設けられた顔料とバインダーを含む多孔質のインク受容層を有し、且つオゾン試験によるC.I.フードブラック2の変色 $\Delta E^*ab$ が20以下であることを特徴とする被記録材。

【請求項2】 前記C.I.フードブラックの変色 $\Delta E^*ab$ が10以下である特許請求の範囲第1項記載の被記録材。

【請求項3】 前記顔料がシリカ系顔料を含む特許請求の範囲第1項記載の被記録材。

【請求項4】 前記顔料のpHが7以上である特許請求の範囲第1項記載の被記録材。

【請求項5】 前記顔料のpHが8以上である特許請求の範囲第1項記載の被記録材。

【請求項6】 前記インク受容層が染料固着剤を含む特許請求の範囲第1項記載の被記録材。

2

【請求項7】 前記染料固着剤がカチオン性樹脂である特許請求の範囲第6項記載の被記録材。

【請求項8】 前記インク受容層が多層構成である特許請求の範囲第1項記載の被記録材。

【請求項9】 水溶性染料を含むインクの液滴を被記録材に付着させて記録を行う記録方法に於いて、前記被記録材として顔料とバインダーを含む多孔質のインク受容層を有し、且つオゾン試験によるC.I.フードブラック2の変色 $\Delta E^*ab$ が20以下のものを使用することを特徴とする記録方法。

【請求項10】 前記被記録材のオゾン試験による変色 $\Delta E^*ab$ が10以下である特許請求の範囲第9項記載の記録方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明はインクジェット記録方法に好適に用いられる被記録材に関し、特に水系インクの吸収性、発色性に優れ、得られる記録画像の鮮明性に優れた被記録材に関する。

更に本発明は画像の室内変色等が少なく保存性に優れた記録画像を提供する被記録材と上記の記録画像を提供する記録方法に関する。

更に本発明は画像の室内変色等が少なく保存性に優れた記録画像を提供する被記録材と上記の記録画像を提供する記録方法に関する。

〔従来の技術〕

従来インクジェット用の被記録材としては、

- (1) バルブを主成分とした一般の紙を低サイズ度となるように抄紙して、ろ紙や吸収紙のようにしたもの、
  - (2) 特開昭56-148585号公報にあるように基材上にシリカやゼオライトのような多孔質で吸油量が大きくインク中の着色成分を吸着する顔料を用いて塗布層を設けたもの、
- 等が知られている。

被記録材(1)は低コストで作れる反面、インク吸収性は優れたもののインクが紙の繊維層に深く浸み込むでしうためインク中の色剤の発色性が悪く、またインクが紙表面の繊維に沿って吸収されるためフェザリングと呼ばれる現象が生じてドットが円形にならずギザギザになる現象や解像度の低下をきたし良質な画像が得られないという欠点があった。

このため、もっぱらこのようなノンコートタイプの紙は、モノクロ記録やパソコンの端末等の比較的解像度が低く高濃度の画像を必ずしも必要としない用途に用いられてきた。

被記録材(2)ではインク吸収層が多孔層で均一になっているため、適度なインク吸収性とドット形状や解像度に優れたものが得られる。

しかしながら、より高品位で高解像度のカラー画像を必要とする記録方式に於いては被記録材の側にも、更に重ねて、

- (1) 多色のインク滴が同じスポットに重ねて付着してもドットが流れ出さず且つ必要以上に拡がらにようなインク吸収容量をもつこと。
  - (2) 付着したインク滴が直後にこすられても滲まないようなインク吸収速度、インク定着性を有すること。
  - (3) インク吸収層に受容されたインク中の記録剤の発色性が優れていること。
  - (4) 付着したインクドットの周辺がなめらかであり、形状が真円に近いこと。
- などが要求されるほか、得られた記録画像の耐水性、耐光性などの保存性も必要とされる。

特開昭59-185690号公報や特開昭59-230787号公報には、より優れた染料の発色性を得るためインク吸収層の顔料物性に着目し、 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有するシ

リカや $240\text{mg}\cdot\text{mol}/\text{kg}$ 以上の酸価を有するシリカを用いた被記録材が紹介されている。

又、特開昭56-84992号公報にはインクジェット記録画像の耐水性を強化する方法としてポリカチオン高分子電解質をインク吸収層に含有させた記録媒体に酸性/直接性染料で記録し、記録画像を水中に浸漬させたときにもインク吸収層に付着したこれらの染料が流れ出さないようにする方法が述べられている。

- 10 画像の耐光性は染料の光分解による記録画像の変褪色の問題であり、今までは記録剤である染料自体の問題と考えられていたが、前記のような耐水化剤、特にポリカチオン物質が染料の光分解を促進していることが知られているようになり、例えば特開昭60-11389号公報や特開昭60-49990号公報には染料の光分解の促進の少ないポリカチオンを含有する被記録材が、又特開昭60-72785号公報にはポリカチオンと紫外線吸収剤や酸化防止剤を含有する被記録材が紹介されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

- 20 しかしながら最近になって、このような耐水性、耐光性以外にも記録画像の室内変色という画像の保存性に関する新たな問題がクローズアップされてきた。室内変色の問題も染料の分解により生じた問題と考えられているが、従来知られた被記録材では解決されない。

従来、問題とされてきた画像の褪色は可視光、紫外光により記録画像内の染料が分解しておこる現象で直射日光のあたらない部分では発生しない。また日光のあたるところでは、いわゆる一般のppc用紙や前記(1)。

- 30 (2)のどのタイプの被記録材に記録した画像にも褪色が起こり、被記録材がポリカチオン物質を含有する場合、促進されることが知られている。

一方本発明で言う室内変色は、直射日光があたなくても進行し、一般紙やノンコート紙に記録した画像には起こらない。また前述のような耐光性に影響の少ないポリカチオンを用いたり紫外線吸収剤等を含有させてもさしたる効果がなく画像の変色が起こる。

なお、ここで言う褪色とは印字物の彩度が低下する現象を言い、変色とはむしろ彩度は低下せず色相の変化を主体とする現象を言う。

- 40 以上のように本発明で言う室内変色の問題は、インク吸収層を有するコート紙特有の現象であるがその明確な原因も対策も未だ知られていない。

そこで本発明の目的は、インク吸収性、染料の発色性に優れ、高品位で高解像度の画像が得られる被記録材を提供することにある。

また本発明の目的は記録画像の保存性、特に室内変色による劣化の少ない記録画像を与える被記録材、およびこのような画像を形成する記録方法を提供することにある。

- 50 上記およびその他の本発明の目的は以下の本発明によって達成される。

〔問題点を解決するための手段及び作用〕

すなわち本発明は、基材と該基材上に設けられた顔料とバインダーを含む多孔質なインク吸収層を有し、オゾン試験によるC.I.フードブラック2の変色 $\Delta E^*ab$ が20以下であることを特徴とする被記録材、およびその被記録材を用いて水溶性染料を含むインクで記録する記録方法である。

本発明者等は室内変色につき数々の検討を重ねた結果、

(1) ノンコート紙では発生せず、顔料とバインダーを含むインク受容層（以下コート層と言う）を有するコート紙にのみ発生し、特に記録剤の発色性やインク吸収性等のインクジェット記録特性に優れたコート紙に顕著に起こる。

(2) 日光のような強い光があたる場合は褪色するのに対し、室内変色では変色を起こし記録剤である染料の分解機構が異なると考えられる。

(3) 記録剤の種類を酸性染料、塩基性染料、直接染料、食用色素と変えても前記(1)、(2)の傾向は変わらない。

等の理由により室内変色は、

(1) 光と酸素による染料分解である。

(2) コート層はこの現象に対し触媒的作用を示し、特にインクジェット記録適性に優れたコート紙は強い作用を示す。

との推論に達した。

この推論のもと、コート層の触媒活性を測定する方法として、以下に示すオゾン試験なる方法を考案した。

オゾン試験とは、染料が酸素により分解される際のコート層の触媒活性が評価測定する方法と考えられ、従来知られている様々な方法では測定出来なかった新規な物性を評価測定する方法である。

本発明においてオゾン試験とは以下の手順により実施される。

(a) 試験片の調整

(i) 試験液は脱イオン水70重量部と、ジエチレングリコール30重量部より成る溶媒中に染料としてC.I.フードブラック2を2重量部溶解させたものを使用する。

(ii) 試験液を $0.4\mu\text{l} \sim 0.5\mu\text{l}/\text{cm}^2$ の割合でコート層に付与する。その方法としてはスポイトやピペットで液滴として直接付着させる方法、スタンプ等を用いてインクを転写する方法、バーコーター等を用いてインクを塗布する方法、インクジェット記録方式を用いて小滴として付着する方法等があげられる。

(b) 試験条件

(i) 試験槽内は遮光され、槽内あるいは槽外より断えず新しいオゾンが供給され濃度が常に $0.1 \pm 0.05$ （体積）%の範囲に保たれるように設定する。

また内部の空気はファンにより常に対流をおこすように設定する。

(ii) 槽内の環境条件は温度 $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $65\% \pm 3\% \text{RH}$ の範囲内に保たれる様に設定する。インク中の揮発分の蒸発が完了し、さらに試験片内の吸着水分量を一定とするため、試験片は作成後2日間、上記環境下に保管されたものを使用する。

(iii) (i)、(ii)の条件に設定した後試験槽内で15分間オゾン曝露する。

(c) 測定値の出し方

(i) 上記の試験槽内で15分間オゾン曝露した前後の試験片の色差 $\Delta E^*ab$ をJISZ8730により求めC.I.フードブラック2の変色 $\Delta E^*ab$ とする。

以上のようなオゾン試験により、得られた試験片の色差（ $\Delta E^*ab$ ）が20以下の被記録材を用いることにより、本発明の目的である室内変色のない画像を提供する被記録材が得られる。

オゾン試験によるC.I.フードブラック2の変色が20以上だと室内変色に対する効果が乏しいため好ましくない。より好適には10以下である。

オゾン試験において用いられるC.I.フードブラック2とは、pH指示薬や酸化還元指示薬等と同じように指示薬としての機能を有し、オゾン試験によるコート層の触媒活性を評価測定出来るものである。

染料がオゾンにより分解されることは良く知られており、例えばJ.Soc.Dyers.Color, Vol.100 (1984) No.4, P.125~127 (M.Matsui et.al.)等の文献がある。

しかしながらノンコート紙ではオゾン試験をしてもそれほど顕著な変色はせず、コート紙において顕著な変色をするので、やはりコート層が何等かの触媒的作用をしていると考えられる。またオゾンによる染料の分解は、pH、イオン強度など周囲の環境や、ファンデルワールスカ、水素結合などコート層中での染料の吸着状況などによって大きく変化すると考えられ、特定の条件、例えばオゾンが染料をアタックする前に分解してしまうとか、コート層が染料をオゾンのアタックから保護するように吸着するなどの場合には、染料の分解は抑制される方向になると推測される。

オゾン試験によるC.I.フードブラック2の変色が20以下である本発明の被記録材は、このような特殊なコート層を有した被記録材とも考えられる。

一方、実際に身近な空気中のオゾン濃度は数pphmであり、致死量が50ppmであることなどからオゾンが直接室内変色に寄与しているとは考えにくく、一般の酸素分子による分解としても一般酸素分子の酸素は三重項状態であり、オゾンの酸素は一重項状態であることなどからして分解機構が異なると考えられ、オゾン試験と室内変色を直接結びつけるのは困難であると推測される。

以上、オゾン試験と室内変色の関係に関していくつかの推論を紹介したが、これら推論の正誤は本発明とは何等関係が無いことはむしろである。

とにかく本発明者等の知見によれば、前記したオゾン

試験によりC.I.フードブラック2の変色 $\Delta E^*ab$ が20以下であるコート層を有する被記録材は、1~数ヶ月間オフィスや家庭の壁にはっておいたり、机の引き出し中に保存しておいても室内変色は起こらず、かつインク吸収層を有する被記録材として、インク吸収性、記録剤の発色性等のインクジェット記録適性に優れたものであった。

以下、本発明の被記録材を得るための一般的構成について説明するが、得られる被記録材の前記オゾン試験によるC.I.フードブラック2の変色 $\Delta E^*ab$ が20以下でなければならぬことは言うまでもない。

本発明に使用される基材としては、従来公知の基材たとえば紙、合成紙、プラスチックフィルム等があるが、特に坪量が50~250g/m<sup>2</sup>であり、ステキヒトサイズ度が0~100秒の紙が好適である。坪量が50g/m<sup>2</sup>に満たないものは紙にコシがなくプリンター内での給排紙性に問題がある。また坪量が250g/m<sup>2</sup>を超えるとコート層の粉落ちがひどくなり問題である。紙のサイズ度が100秒を超すとコート層とベース紙間の密着力が低下し、同様に粉落ちが起こる。

本発明に用いる基材としての紙は繊維状物質、および必要により填料を含有するシートであり、従来公知の酸性抄紙法や中性抄紙法により適切なサイズ剤により上記の範囲内に抄紙されるものはいずれも使用できる。

本発明で使用する上記の紙を構成する繊維状物質は、LBKP及びNBKPと代表される木材パルプを主体とするが、必要により各種の合成繊維やガラス繊維等を混合してもよい。

コート層は上記基材上に顔料とバインダー、更に必要に応じては各種添加剤を混合した塗工液を用いて形成される。

本発明で用いる顔料としては、シリカ、ケイ酸塩鉱物、合成ケイ酸塩化合物等のシリカ系の顔料でそのpHが7以上のものが好適に用いられ、より好ましくはpHが8以上のものである。

本発明において顔料のpHとは、200ccのピーカーにイオン交換水(pH5.8~6.4)を100mlとり顔料10gを加えスターラーで5分攪拌し、顔料が懸濁した状態のままpHメーターで測定したpHを言う。通常シリカ系の顔料はその製造方法より、pHが5.5~6.5程度である。例えば乾式法により製造されたシリカは副生するHClを微量吸着しているため弱酸性となる。

このような顔料のpHを7以上にする方法として、

(1) ケイ酸ソーダと鉍酸を水溶液中で反応させてシリカを製造する方法で、その工程中に生成したシリカを精製する際にナトリウム濃度を高く保持する事によりシリカにナトリウムを吸着させてpHを上げる。

(2) ケイ酸ソーダと塩類を水溶液中で反応させてシリカを製造する方法でシリカを塩析、精製する際に塩基性酸化物や未反応塩類の濃度を高く保持する事によりpH

を上げる。

(3) 精製したシリカ等の顔料の懸濁液にNa、Mg、Ca、Ba、Zn等の金属塩又は金属石けんを加えて表面のシラノール基を塩の形でコーティングする。

(4) 顔料の結晶構造中にMgO、CaO、BaO等の塩基性酸化物を含有させる。

等の方法がある。これらの方法によりpHが7以上である顔料を得る事ができる。

pHが7未満である顔料を用いた場合、得られた記録画像の室内変色は大きく、特に室内変色が顕著に起こる。この原因は明らかではないが、顔料に吸着された染料(特にアゾ系染料)が空気中の酸素により酸化されて分解物となり変色する、すなわち顔料表面の活性点が染料の酸化分解を触媒的に促進しているものと考えられる。この触媒作用が顔料のpHにより大きく変化し、pH7未満では酸化分解を促進するがpH7以上となると触媒作用が低下し、不活性となるために変色や黒染料の茶変を防止できるものと考えられる。

更に本発明に使用する顔料の比表面積は35~650m<sup>2</sup>/gより好ましくは60~350m<sup>2</sup>/gである。

比表面積が35m<sup>2</sup>/gに満たない顔料を用いて、被記録材を形成した場合には記録画像の色彩性やインク吸収性を低下し、また比表面積が650m<sup>2</sup>/gを超える場合にはpHを7以上としても表面の触媒活性が強すぎるために室内変色が改善されない。

次に本発明で用いるバインダーとしては、例えばポリビニルアルコール、デンプン、酸化デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ヒドロキシエチルセルロース等の水溶性高分子、及びSBRラテックス、MBRラテックス、酢ビエマルジョン、アクリル系エマルジョン等の水分散型高分子の1種、または2種以上が混合して用いられる。

本発明に於いて、好適は顔料とバインダーの使用割合(重量比)は1/2~20/1の範囲内である。1/2よりバインダー量が多いとコート層のもつインク吸収性が低下し、20/1より顔料が多いとコート層の粉落ちが激しく問題である。

更に本発明に於いてはコート層に必要に応じて染料固着剤(耐水化剤)、蛍光増白剤、界面活性剤、消泡剤、pH調整剤、防かび剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等を含有させてもよい。

本発明者らの知見によれば染料固着剤として、特にポリカチオン性物質を含有する場合は記録画像の耐水性が強化されるとともに室内変色を抑制する効果を示すため、より好適にはこれらを含有する方が望ましい。

このようなカチオン性物質としては4級化アミンを構造内にもっている、従来公知のインクジェット用紙用の耐水化剤はいずれも使用できる。このような耐水化剤(染料固着剤)は顔料に対して0.5~15重量%程度使用することが望ましい。15重量%以上含有することは画像

の室内変色には効果があっても耐光性の低下が著しくなってしまうため好ましくない。

また本発明の被記録材がより優れたインク吸収性、染料発色性、解像性等を有するためには、塗工層を2層以上の構成として、それぞれの層に機能を分離させた方がよい。本発明者の知見によれば最表層には、色剤の発色性、ドットの真円性、塗工層の表面強度等を主眼として、材料を選択する方が望ましく基材側では主にインク吸収容量を主眼として設計する方が好ましい。

前記のような材料を混合して得られる水系塗工液を前記の基材上に塗布する方法としてはバーコーター、ブレードコーター、エアナイフコーター、リバースロールコーター等従来公知の方法はすべて利用できる。

水系塗工液の塗工量は乾燥塗工量が2~50g/m<sup>2</sup>であることが好適である。

すなわち、2g/m<sup>2</sup>以下では、インク吸収性が低下したりインクが表面に露出した繊維に沿ってにじむフェザリングの問題があり50g/m<sup>2</sup>以上塗工した場合、塗工層がもろくなり粉落ちの問題が発生する。

上記の条件で水平塗工液を塗布したあとは従来公知の乾燥方法たとえば熱風乾燥炉、熱ドラム等も乾燥し、被記録材とする。コート層を2層以上とする場合はこの工程を更にくり返してもよい。

またコート層表面を平滑化するため、あるいはコート層の表面強度をあげるために工程上スーパーカレンダーを用いてもよい。

以上のような構成の被記録材にインクジェット記録方式を用いて、イエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)、ブラック(BK)等、多色の水系インクで記録する記録方法によれば得られる画像には室内変色がおこらず、保存性に優れた記録画像が得られる。

本発明方法において、上記の如き特定の被記録材にインクジェット記録方法により付与するインクそれ自体は公知のものでよく、例えば直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食用色素等に代表される水溶性染料であり、特にインクジェット記録方式のインクとして好適であり、上記の被記録材との組合せで定着性、発色性、鮮明性、安定性、耐光性その他の要求される性能を満たす画像を与えるものとして好ましいものは、例えば、

C.I.ダイレクトブラック17,19,32,51,71,108,146  
C.I.ダイレクトブルー6,22,25,71,86,90,106,199  
C.I.ダイレクトレッド1,4,17,28,83  
C.I.ダイレクトイエロー12,24,26,86,98,142  
C.I.ダイレクトオレンジ34,39,44,46,60  
C.I.ダイレクトバイオレット47,48  
C.I.ダイレクトブラウン109  
C.I.ダイレクトグリーン59  
等の直接染料、  
C.I.アシッドブラック2,7,24,26,31,52,63,112,118

C.I.アシッドブルー9,22,40,59,93,102,104,113,117,120,167,229,234

C.I.アシッドレッド1,6,32,37,51,52,80,85,87,92,94,115,180,256,317,315

C.I.アシッドエロー11,17,23,25,29,42,61,71

C.I.アシッドオレンジ7,19

C.I.アシッドバイオレット49

等の酸性染料が好ましく、その他、

C.I.ベーシックブラック2

C.I.ベーシックブルー1,3,5,7,9,24,25,26,28,29

C.I.ベーシックレッド1,2,9,12,13,14,37

C.I.ベーシックバイオレット7,14,27

C.I.フードブラック1,2

等も使用できる。

上記の染料の例は本発明の記録方法に適用できるインクに対して特に好ましいものであり、本発明に使用するインク用の染料はこれらの染料に限定されるものではない。

このような水溶性染料は、従来のインク中において一般には約0.1~20重量%を占める割合で使用されており、本発明においてもこの割合と同様でよい。

本発明に用いる水系インクに使用する溶媒は、水または水と水溶性有機溶剤との混合溶媒であり、特に好適なものは水と水溶性有機溶剤と混合溶媒であって、水溶性有機溶剤としてインクの乾燥防止効果を有する多価アルコールを含有するものである。また水としては種々のイオンを含有する一般の水でなく、脱イオン水を使用するのが好ましい。

インク中の水溶性有機溶剤の含有量は、一般にはインクの全重量に対して重量%で0~95重量%、好ましくは10~80重量%、より好ましくは15~50重量%の範囲である。

また本発明に用いるインクは上記の成分の外に必要に応じて、界面活性剤、粘度調整剤、表面張力調整剤等を包含し得る。

本発明方法において、前記の特定の被記録材に上記のインクを付与して記録を行うためのインクジェット記録方法は、インクをノズルより効果的に離脱させて、射程体である被記録材にインクを付与し得る方式であればいかなる方式でもよく、それらの方式の代表的なものは、例えばアイイーイーイー トランス アクションズ オン インダストリー アプリケーションズ (IEEE Transactions on Industry Applications) Vol.JA-13, No.1 (1977年2,3月号)、日経エレクトロニクスの1976年4月19日号、1973年1月29日号および1974年5月6日号に記載されている。これらに記載の方式は本発明の方法に好適なものであり、その幾つかを説明すると先ず静電吸引方式があり、この方式ではノズルとノズルの数mm前方に置いた加速電極との間に強電界を与えて、ノズルよりインクを粒子化して次々に引出し、引出したインクが偏

向電極間を飛翔する間に情報信号を偏向電極に与えて記録する方式と、インク粒子を偏向することなく情報信号に対応してインク粒子を噴射する方式とがあり、いずれも本発明の方法に有効である。

第2の方式としては小型ポンプでインクに高圧を加え、ノズルを水晶振動子等で機械的に振動させることにより強制的に微小インク粒子を噴射する方式であり、噴射されたインク粒子は噴射と同時に情報信号に応じて帯電させる。帯電したインク粒子は偏向電極板間を通過する際、帯電量に応じて偏向される。この方式を利用した別の方式としてマイクロドットインクジェット方式と称される方式もあり、この方式ではインク圧力、励振条件をある範囲の適正值に保ち、ノズル先端より大小二種類のインク液滴を発生し、この中小径液滴のみを記録により利用するものである。この方式の特徴は、従来並みの太いノズル口径でも微小液滴群を得ることができる。

第3の方式としてはピエゾ素子方式があり、この方式ではインクに加える圧力手段として他方式の如くポンプの様な機械的手段でなく、ピエゾ素子を利用する。ピエゾ素子に電気信号を与えて機械的変移を生じさせることによりインクに圧力を加え、ノズルより噴射させる方式である。

また特開昭54-59936号公報に記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方式も有効に使用することができる。

#### 〔発明の効果〕

本発明の被記録材は、インク吸収能の高い顔料を表層に多量に含有しているのでインク滴が顔料に捕捉及び吸収される確率が高く、その為にインクのしみ及び拡散が抑制され、その結果ドット形状が改良されて優れたインク吸収性、解像度、発色性、発色濃度等を示す。

更に本発明は上記に示すようなコート紙としてのインクジェット記録適性をもちながらコート紙特有の画像保存性の問題も少なく、本発明の被記録材と多色インクを用いたインクジェット記録方式による記録方法に於いては、得られた画像を1乃至数ヶ月、直射日光のあたらないオフィスの壁や引き出しの中に保存しておいた際の室内変色の問題が生じない。

#### 〔実施例〕

次に実施例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。なお文中、部または%とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

実施例1～8,比較例1～7

坪量100g/m<sup>2</sup>、サイズ度22秒の上質紙を基材とし、この基材上に下記の塗工組成物を乾燥塗布量が20g/m<sup>2</sup>となるようにバーコーター法で塗工し、110℃で5分間熱風乾燥し、本発明の被記録材および比較用の被記録材を得た。

#### （塗工液組成1）

顔料	25部
ポリビニルアルコール（PVA-117クラレ製）	3
ポリビニルアルコール（PVA-105クラレ製）	3
シラン変性ポリビニルアルコール（R-1130クラレ製）	4
水	200

#### （塗工液組成2）

顔料	25部
ポリビニルアルコール（PVA-117クラレ製）	5
カチオン変性ポリビニルアルコール（PVA-C-118-2Aクラレ製）	5
ポリアミン耐水化剤（ポリフィックス601昭和高分子製）	3
（60%水溶液）	0.3
蛍光増白剤（Kayco11 BRAL新日曹化工製）	200
水	200

#### （塗工液組成3）

顔料	27部
ポリビニルアルコール（PVA-117クラレ製）	6
ポリビニルアルコール（PVA-105クラレ製）	12
ポリアミン系耐水化剤（PAS-A 日東紡）	3
（50%水溶液）	0.3
蛍光増白剤（Kayco11 BRAL新日曹化工製）	200
水	200

上記の塗工液組成と表2の顔料との組合せによる本発明の実施例、比較例それぞれの配合を第1表に示した。

第 1 表

	塗工液組成	使用顔料
実施例 1	1	A
2	1	B
3	2	A
4	2	C
5	2	D
6	1	E
7	2	F
8	1	G
比較例 1	1	H
2	1	I
3	2	J
4	1	M
5	1	N
6	2	O
7	2	P

50 第1表中、

A:ケイ酸塩鉱物  
C:ケイ酸マグネシウム  
E:炭酸マグネシウム  
O:酸化アルミニウム  
P:二酸化チタン

であり、B、D、F～Nのサンプルはすべてシリカである。

このうち、Nは乾式法（気相法）により製造されたもの、それ以外は湿式法により製造されたシリカである。

第 2 表

サン プル	商標名	メーカー	pH
A	ミズカナイトP-1	水沢化学	8.0
B	ミズカシルP-832	水沢化学	10.0
C	キョーワード600	協和化学	10.2
D	トクシルGu	徳山曹達	8.2
E	炭酸マグネシウムTT	徳山曹達	10.3
F	ニブシルNA	日本シリカ工業	10.4
G	ニブシルG-300	日本シリカ工業	10.2
H	サイロイド72	富士デグイソン	6.1
I	ニブシルHD-2	日本シリカ工業	5.8
J	ミズカシルP-78D	水沢化学	6.0
K	フィネシルX-37(B)	徳山曹達	6.2
L	サイロイド620	富士デグイソン	6.5
M	トクシルK-41	徳山曹達	5.8
N	アエロジル200	日本アエロジル	5.7
O	アエロジル アルミ ニウムオキサイド-C	日本アエロジル	6.4
P	ティパークT-820	石原産業	6.4

#### 実施例9

顔料Fを用いた塗工組成物1を乾燥塗工量20g/m<sup>2</sup>となるようにバーコーター法で塗工し、実施例1～8と同様に基材上にコート層を形成した後、該コート層上に顔料B、塗工組成物3を用いて乾燥塗工量8g/m<sup>2</sup>の上層を同様に形成し、本発明の被記録材を得た。

#### 比較例8

顔料Fを用いるかわりに顔料Lを使用し、顔料Bのかわりに顔料Kを用いた以外は、実施例9と同様に比較用の被記録材を得た。

#### 比較例9,10

市販のインクジェット用コート紙NM（三菱製紙製）、FC-3（十條製紙製）を比較用の被記録材として用いた。

#### 実施例10～12

用いる顔料および乾燥塗工量を下表のようにした以外は実施例9と同様に本発明の被記録材を得た。

	下層	上層
実施例10	D:20g/m <sup>2</sup>	G: 8g/m <sup>2</sup>
11	E:24g/m <sup>2</sup>	N: 4g/m <sup>2</sup>
12	J:14g/m <sup>2</sup>	A:14g/m <sup>2</sup>

上記の被記録材のインクジェット記録適性は、1mm×C16本の割合のノズル間隔で128本のノズルを備えたインクジェットヘッドをY、M、C、BKの4色分有するインクジェットプリンター（a）と1mm×8本の間隔で24本のノズルを4色分有するインクジェットプリンター（b）とを用い、下記組成のインクによりインクジェット記録を行い評価した。

#### ◎ インク組成（I）

染料	2部
10 エタノール	5部
ジエチレングリコール	15部
水	78部
○ 染料（インクI）	
Y:C.I.ダイレクトイエロー	86
M:C.I.アシッドレッド	35
C:C.I.ダイレクトブルー	199
BK:C.I.ダイレクトブラック	17

#### ◎ インク組成（II）

染料	2部
20 ジエチレングリコール	20部
ポリエチレングリコール#200	15部
n-メチル-2-ピロリドン	10部
水	53部
○ 染料（インクII）	
Y:C.I.アシッドイエロー	42
M:C.I.アシッドレッド	92
C:C.I.ダイレクトブルー	86
BK:C.I.ダイレクトブラック	51

#### ◎ インク組成（III）

30 インク組成（II）に染料としてC.I.アシッドブラック26を用いた。

評価は次に示す項目について行った。結果は第3表に示した。

#### 測定及び評価方法

（1）オゾン試験によるC.I.フードブラック2の変色ΔE\*abは前記方法により測定した。

（2）インク吸収性はインク（I）を用いたインクジェットプリンター（a）を用いて評価した。記録画像の2色のインクの混色部で単色部より線太りのひどいものを×、ないものを○、わずかにあるものを△とし、3色の混色部でもないものを◎とした。

（3）画像鮮明性はインク（I）、プリンター（a）を用いて印字した際、フェザリング等がなくエッジが鮮明な画像が得られるものを○、そうでないものを×とした。

（4）室内保存性（1）はインク（I）、（II）、プリンター（a）を用いてカラー画像を形成し、オフィスの壁にはって、6カ月間放置した。同じ画像を同様に6ヶ月間クリアーポケットファイルの中に保存した画像と比べて変色のみとめられないものを○、変色がはげしい

ものを×、その中位のものを△とした。

\*と同様にオフィスの壁にはって1ヶ月間放置した。この

(5) 室内保存性(2)は、インク(III)、プリン

画像の色度と印字直後の画像の色度との差 $\Delta E_{ab}$ を求

ター(b)を用いてBKのベタパターンを印字し、(4)\*

め、室内変色性を評価した。

第

3

表

	$\Delta E^*_{ab}$	インク吸収性	画像鮮明性	室内保存性 1 (I) (II)		室内保存性 2 (III)
実施例 1	5.9	○	○	○	○	0.9
2	4.1	○	○	○	○	2.3
3	4.5	○	○	○	○	1.2
4	9.1	△	○	○	○	6.3
5	9.3	○	○	○	○	5.6
6	4.9	○	○	○	○	3.4
7	16.4	○	○	○	△	8.4
8	14.8	○	○	○	△	5.8
9	8.8	◎	○	○	○	5.7
10	12.2	◎	○	○	△	9.0
11	7.5	◎	○	○	○	4.2
12	7.3	◎	○	○	○	5.2
比較例 1	23.6	○	○	×	×	15.3
2	22.8	○	○	×	×	15.0
3	21.0	○	○	×	×	12.9
4	27.8	○	○	×	×	13.7
5	21.8	△	○	×	×	12.5
6	23.6	○	○	×	×	14.1
7	23.8	×	△	×	×	14.5
8	25.2	◎	○	×	×	18.3
9	32.0	◎	○	×	×	21.6
10	34.0	◎	○	×	×	21.0

【公報種別】特許法（平成6年法律第116号による改正前。）第17条の3第1項の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】平成13年2月19日（2001. 2. 19）

【公告番号】特公平8-13569

【公告日】平成8年2月14日（1996. 2. 14）

【年通号数】特許公報8-340

【出願番号】特願昭62-88096

【特許番号】特許第2141224号（P2141224）

【国際特許分類第7版】

B41M 5/00 B  
A

D21H 19/38

【F I】

B41M 5/00 B  
A

D21H 1/22 B

【手続補正書】

1 「特許請求の範囲」の項を「1 基材と該基材上に設けられたpH8以上のシリカ系顔料、バインダー及び染料固着剤としてのポリカチオン性樹脂を含む多孔質のインク受容層を有し、且つオゾン試験によるC.I.フードブラック2の変色 $\Delta E^* a b$ が10以下であることを特徴とする被記録材。

2 前記インク受容層が多層構成である特許請求の範囲第1項に記載の被記録材。

3 水溶性染料を含むインクの液滴を被記録材に付着させて記録を行う記録方法に於いて、前記被記録材として、基材と該基材上に設けられたpH8以上のシリカ系顔料、バインダー及び染料固着剤としてのポリカチオン性樹脂を含む多孔質のインク受容層を有し、且つオゾン試験によるC.I.フードブラック2の変色 $\Delta E^* a b$ が10以下のものを使用することを特徴とする記録方法。」と補正する。

2 「発明の詳細な説明」の項を「〔産業上の利用分野〕

本発明はインクジェット記録方法に好適に用いられる被記録材に関し、特に水系インクの吸収性、発色性に優れ、得られる記録画像の鮮明性に優れた被記録材に関する。

更に本発明は画像の室内変色等が少なく保存性に優れた記録画像を提供する被記録材と上記の記録画像を提供する記録方法に関する。

更に本発明は画像の室内変色等が少なく保存性に優れた記録画像を提供する被記録材と上記の記録画像を提供する記録方法に関する。

【従来の技術】

従来インクジェット用の被記録材としては、

(1) パルプを主成分とした一般の紙を低サイズ度と

なるように抄紙して、ろ紙や吸取紙のようにしたもの、

(2) 特開昭56-148585号公報にあるように基材上にシリカやゼオライトのような多孔質で吸油量が大きくインク中の着色成分を吸着する顔料を用いて塗布層を設けたもの、  
等が知られている。

被記録材(1)は低コストで作れる反面、インク吸収性は優れたもののインクが紙の繊維層に深く浸み込むでし  
まうためインク中の色剤の発色性が悪く、またインクが紙表面の繊維に沿って吸収されるためフェザリングと呼ばれる現象が生じてドットが円形にならずギザギザになる現象や解像度の低下をきたし良質な画像が得られないという欠点があった。

このため、もっぱらこのようなノンコートタイプの紙は、モノクロ記録やパソコンの端末等の比較的解像度が低く高濃度の画像を必ずしも必要としない用途に用いられてきた。

被記録材(2)ではインク吸収層が多孔層で均一になっているため、適度なインク吸収性とドット形状や解像度に優れたものが得られる。

しかしながら、より高品位で高解像度のカラー画像を必要とする記録方式に於いては被記録材の側にも、更に重ねて、

(1) 多色のインク滴が同じスポットに重ねて付着してもドットが流れ出さず且つ必要以上に拡がらによるインク吸収容量をもつこと。

(2) 付着したインク滴が直後にこすられても滲まないようなインク吸収速度、インク定着性を有すること。

(3) インク吸収層に受容されたインク中の記録剤の発色性が優れていること。

(4) 付着したインクドットの周辺がなめらかであ

り、形状が真円に近いこと。

などが要求されるほか、得られた記録画像の耐水性、耐光性などの保存性も必要とされる。

特開昭59-185690号公報や特開昭59-230787号公報には、より優れた染料の発色性を得るためインク吸収層の顔料物性に着目し、 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有するシリカや $240\text{mg}\cdot\text{mol}/\text{kg}$ 以上の酸価を有するシリカを用いた被記録材が紹介されている。

又、特開昭56-84992号公報にはインクジェット記録画像の耐水性を強化する方法としてポリカチオン高分子電解質をインク吸収層に含有させた記録媒体に酸性／直接性染料で記録し、記録画像を水中に浸漬させたときにもインク吸収層に付着したこれらの染料が流れ出さないようにする方法が述べられている。

画像の耐光性は染料の光分解による記録画像の変褪色の問題であり、今までは記録剤である染料自体の問題と考えられていたが、前記のような耐水化剤、特にポリカチオン物質が染料の光分解を促進していることが知られているようになり、例えば特開昭60-11389号公報や特開昭60-49990号公報には染料の光分解の促進の少ないポリカチオンを含有する被記録材が、又特開昭60-72785号公報にはポリカチオンと紫外線吸収剤や酸化防止剤を含有する被記録材が紹介されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら最近になって、このような耐水性、耐光性以外にも記録画像の室内変色という画像の保存性に関する新たな問題がクローズアップされてきた。室内変色の問題も染料の分解により生じた問題と考えられているが、従来知られた被記録材では解決されない。

従来、問題とされてきた画像の褪色は可視光、紫外光により記録画像内の染料が分解しておこる現象で直射日光のあたらない部分では発生しない。また日光のあたるところでは、いわゆる一般のppc用紙や前記(1)。

(2)のどのタイプの被記録材に記録した画像にも褪色が起こり、被記録材がポリカチオン物質を含有する場合、促進されることが知られている。

一方本発明で言う室内変色は、直射日光があたらずとも進行し、一般紙やノンコート紙に記録した画像には起こらない。

なお、ここで言う褪色とは印字物の彩度が低下する現象を言い、変色とはむしろ彩度は低下せず色相の変化を主体とする現象を言う。

以上のように本発明で言う室内変色の問題は、インク吸収層を有するコート紙特有の現象であるがその明確な原因も対策も未だ知られていない。

そこで本発明の目的は、インク吸収性、染料の発色性に優れ、高品位で高解像度の画像が得られる被記録材を提供することにある。

また本発明の目的は記録画像の保存性、特に室内変色による劣化の少ない記録画像を与える被記録材、およびこ

のような画像を形成する記録方法を提供することにある。

上記およびその他の本発明の目的は以下の本発明によって達成される。

〔問題点を解決するための手段及び作用〕

すなわち本発明は、基材と該基材上に設けられたpH8以上のシリカ系顔料、バインダー及び染料固着剤としてのポリカチオン性樹脂を含む多孔質のインク吸収層を有し、且つオゾン試験によるC.I.フードブラック2の変色 $\Delta E^*ab$ が10以下であることを特徴とする被記録材、およびその被記録材を用いて水溶性染料を含むインクで記録する記録方法である。

本発明者等は室内変色につき数々の検討を重ねた結果、

(1) ノンコート紙では発生せず、顔料とバインダーを含むインク受容層(以下コート層と言う)を有するコート紙にのみ発生し、特に記録剤の発色性やインク吸収性等のインクジェット記録特性に優れたコート紙に顕著に起こる。

(2) 日光のような強い光があたる場合は褪色するのに対し、室内変色では変色を起こし記録剤である染料の分解機構が異なると考えられる。

(3) 記録剤の種類を酸性染料、塩基性染料、直接染料、食用色素と変えても前記(1)、(2)の傾向は変わらない。

等の理由により室内変色は、

(1) 光と酸素による染料分解である。

(2) コート層はこの現象に対し触媒的作用を示し、特にインクジェット記録適性に優れたコート紙は強い作用を示す。

との推論に達した。

この推論のもと、コート層の触媒活性を測定する方法として、以下に示すオゾン試験なる方法を考案した。

オゾン試験とは、染料が酸素により分解される際のコート層の触媒活性が評価測定する方法と考えられ、従来知られている様々な方法では測定出来なかった新規な物性を評価測定する方法である。

本発明においてオゾン試験とは以下の手順により実施される。

(a) 試験片の調整

(i) 試験液は脱イオン水70重量部と、ジエチレングリコール30重量部より成る溶媒中に染料としてC.I.フードブラック2を2重量部溶解させたものを使用する。

(ii) 試験液を $0.4\mu\text{l}\sim 0.5\mu\text{l}/\text{cm}^2$ の割合でコート層に付与する。その方法としてはスポイトやピペットで液滴として直接付着させる方法、スタンプ等を用いてインクを転写する方法、バーコーター等を用いてインクを塗布する方法、インクジェット記録方式を用いて小滴として付着する方法等があげられる。

(b) 試験条件

(i) 試験槽内は遮光され、槽内あるいは槽外より断

えず新しいオゾンが供給され濃度が常に $0.1 \pm 0.05$  (体積%)の範囲に保たれるように設定する。  
また内部の空気はファンにより常に対流をおこすように設定する。

(ii) 槽内の環境条件は温度 $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $65\% \pm 3\% \text{RH}$ の範囲内に保たれる様に設定する。インク中の揮発分の蒸発が完了し、さらに試験片内の吸着水分量を一定とするため、試験片は作成後2日間、上記環境下に保管されたものを使用する。

(iii) (i), (ii) の条件に設定した後試験槽内で15分間オゾン曝露する。

(c) 測定値の出し方

(i) 上記の試験槽内で15分間オゾン曝露した前後の試験片の色差 $\Delta E^*ab$ をJISZ8730により求めC.I.フードブラック2の変色 $\Delta E^*ab$ とする。

以上のようなオゾン試験により、得られた試験片の色差( $\Delta E^*ab$ )が10以下の被記録材を用いることにより、本発明の目的である室内変色のない画像を提供する被記録材が得られる。

オゾン試験によるC.I.フードブラック2の変色が10以上だと室内変色に対する効果が乏しい。

オゾン試験において用いられるC.I.フードブラック2とは、pH指示薬や酸化還元指示薬等と同じように指示薬としての機能を有し、オゾン試験によるコート層の触媒滴活性を評価測定出来るものである。

染料がオゾンにより分解されることは良く知られており、例えばJ.Soc.Dyers.Color, Vol.100(1984), No.4, P.125~127(M.Matsui et.al.)等の文献がある。

しかしながらノンコート紙ではオゾン試験をしてもそれほど顕著な変色はせず、コート紙において顕著な変色をするので、やはりコート層が何等かの触媒的作用をしていると考えられる。またオゾンによる染料の分解は、pH、イオン強度など周囲の環境や、ファンデルワールスカ、水素結合などコート層中での染料の吸着状況などによって大きく変化すると考えられ、特定の条件、例えばオゾンが染料をアタックする前に分解してしまうとか、コート層が染料をオゾンのアタックから保護するように吸着するなどの場合には、染料の分解は抑制される方向になると推測される。

オゾン試験によるC.I.フードブラック2の変色が10以下である本発明の被記録材は、このような特殊なコート層を有した被記録材とも考えられる。

一方、実際に身近な空気中のオゾン濃度は数pphmであり、致死量が50ppmであることなどからオゾンが直接室内変色に寄与しているとは考えにくく、一般の酸素分子による分解としても一般酸素分子の酸素は三重項状態であり、オゾンの酸素は一重項状態であることなどからして分解機構が異なると考えられ、オゾン試験と室内変色を直接結びつけるのは困難であると推測される。

以上、オゾン試験と室内変色の関係に関していくつかの

推論を紹介したが、これら推論の正誤は本発明とは何等関係が無いことはむしろである。

とにかく本発明者等の知見によれば、前記したオゾン試験によりC.I.フードブラック2の変色 $\Delta E^*ab$ が10以下であるコート層を有する被記録材は、1~数ヶ月間オフィスや家庭の壁にはっておいたり、机の引き出し中に保存しておいても室内変色は起こらず、かつインク吸収層を有する被記録材として、インク吸収性、記録剤の発色性等のインクジェット記録適性に優れたものであった。以下、本発明の被記録材を得るための一般的構成について説明するが、得られる被記録材の前記オゾン試験によるC.I.フードブラック2の変色 $\Delta E^*ab$ が10以下でなければならないことは言うまでもない。

本発明に使用される基材としては、従来公知の基材たとえば紙、合成紙、プラスチックフィルム等があるが、特に坪量が $50 \sim 250 \text{g/m}^2$ であり、ステキヒトサイズ度が $0 \sim 100$ 秒の紙が好適である。坪量が $50 \text{g/m}^2$ に満たないものは紙にコシがなくプリンター内での給排紙性に問題がある。また坪量が $250 \text{g/m}^2$ を超えるとコート層の粉落ちがひどくなり問題である。紙のサイズ度が100秒を超すとコート層とベース紙間の密着力が低下し、同様に粉落ちが起こる。

本発明に用いる基材としての紙は繊維状物質、および必要により填料を含有するシートであり、従来公知の酸性抄紙法や中性抄紙法により適切なサイズ剤により上記の範囲内に抄紙されるものはいずれも使用できる。

本発明で使用する上記の紙を構成する繊維状物質は、LBKP及びNBKPに代表される木材パルプを主体とするが、必要により各種の合成繊維やガラス繊維等を混合してもよい。

コート層は上記基材上に顔料とバインダー、更に必要に応じて各種添加剤を混合した塗工液を用いて形成される。

本発明で用いる顔料としては、シリカ、ケイ酸塩鉱物、合成ケイ酸塩化合物等のシリカ系の顔料でそのpHが7以上のものが好適に用いられ、より好ましくはpHが8以上のものである。

本発明において顔料のpHとは、200ccのビーカーにイオン交換水(pH5.8~6.4)を100mlとり顔料10gを加えスターラーで5分攪拌し、顔料が懸濁した状態のままpHメーターで測定したpHを言う。通常シリカ系の顔料はその製造方法より、pHが5.5~6.5程度である。例えば乾式法により製造されたシリカは副生するHClを微量吸着しているため弱酸性となる。

このような顔料のpHを7以上にする方法として、

(1) ケイ酸ソーダと鉱酸を水溶液中で反応させてシリカを製造する方法で、その工程中に生成したシリカを精製する際にナトリウム濃度を高く保持する事によりシリカにナトリウムを吸着させてpHを上げる。

(2) ケイ酸ソーダと塩類を水溶液中で反応させてシ

リカを製造する方法でシリカを塩析、精製する際に塩基性酸化物や未反応塩類の濃度を高く保持する事によりpHを上げる。

(3) 精製したシリカ等の顔料の懸濁液にNa, Mg, Ca, Ba, Zn等の金属塩又は金属石けんを加えて表面のシラノール基を塩の形でコーティングする。

(4) 顔料の結晶構造中にMgO, CaO, BaO等の塩基性酸化物を含有させる。

等の方法がある。これらの方法によりpHが7以上である顔料を得る事ができる。

pHが7未満である顔料を用いた場合、得られた記録画像の室内変色は大きく、特に室内変色が顕著に起こる。この原因は明らかではないが、顔料に吸着された染料(特にアゾ系染料)が空気中の酸素により酸化されて分解物となり変色する、すなわち顔料表面の活性点が染料の酸化分解を触媒的に促進しているものと考えられる。この触媒作用が顔料のpHにより大きく変化し、pH7未満では酸化分解を促進するがpH7以上となると触媒作用が低下し、不活性となるために変色や黒染料の茶変を防止できるものと考えられる。

更に本発明に使用する顔料の比表面積は35~650m<sup>2</sup>/g、より好ましくは60~350m<sup>2</sup>/gである。

比表面積が35m<sup>2</sup>/gに満たない顔料を用いて、被記録材を形成した場合には記録画像の色彩性やインク吸収性を低下し、また比表面積が650m<sup>2</sup>/gを超える場合にはpHを7以上としても表面の触媒活性が強すぎるために室内変色が改善されない。

次に本発明で用いるバインダーとしては、例えばポリビニルアルコール、デンプン、酸化デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ヒドロキシエチルセルロース等の水溶性高分子、及びSBRラテックス、MBRラテックス、酢ビエマルジョン、アクリル系エマルジョン等の水分散型高分子の1種、または2種以上が混合して用いられる。

本発明に於いて、好適は顔料とバインダーの使用割合(重量比)は1/2~20/1の範囲内である。1/2よりバインダー量が多いとコート層のもつインク吸収性が低下し、20/1より顔料が多いとコート層の粉落ちが激しく問題である。

更に本発明に於いてはコート層に必要な応じて染料固着剤(耐水化剤)、螢光増日剤、界面活性剤、消泡剤、PH調整剤、防かび剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等を含有させてもよい。

本発明者らの知見によれば染料固着剤として、特にポリカチオン性樹脂を含有する場合は記録画像の耐水性が強化されるとともに室内変色を抑制する効果を示すため、より好適にはこれらを含有する方が望ましい。

このようなカチオン性樹脂としては4級化アミンを構造内にもっている、従来公知のインクジェット用紙用の耐水化剤はいずれも使用できる。このような耐水化剤(染料固着剤)

は顔料に対して0.5~15重量%程度使用することが望ましい。15重量%以上含有することは画像の室内変色には効果があっても耐光性の低下が著しくなってしまうため好ましくない。

また本発明の被記録材がより優れたインク吸収性、染料発色性、解像性等を有するためには、塗工層を2層以上の構成として、それぞれの層に機能を分離させた方がよい。本発明者の知見によれば最表層には、色剤の発色性、ドットの真円性、塗工層の表面強度等を主眼として、材料を選択する方が望ましく基材側では主にインク吸収容量を主眼として設計する方が好ましい。

前記のような材料を混合して得られる水系塗工液を前記の基材上に塗布する方法としてはバーコーター、ブレードコーター、エアナイフコーター、リバースロールコーター等従来公知の方法はすべて利用できる。

水系塗工液の塗工量は乾燥塗工量が2~50g/m<sup>2</sup>であることが好適である。

すなわち、2g/m<sup>2</sup>以下では、インク吸収性が低下したりインクが表面に露出した繊維に沿ってにじむフェザリングの問題があり50g/m<sup>2</sup>以上塗工した場合、塗工層がもろくなり粉落ちの問題が発生する。

上記の条件で水平塗工液を塗布したあとは従来公知の乾燥方法たとえば熱風乾燥炉、熱ドラム等も乾燥し、被記録材とする。コート層を2層以上とする場合はこの工程を更にくり返してもよい。

またコート層表面を平滑化するため、あるいはコート層の表面強度をあげるために工程上スーパーカレンダーを用いてもよい。

以上のような構成の被記録材にインクジェット記録方式を用いて、イエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)、ブラック(BK)等、多色の水系インクで記録する記録方法によれば得られる画像には室内変色がおこらず、保存性に優れた記録画像が得られる。

本発明方法において、上記の如き特定の被記録材にインクジェット記録方法により付与するインクそれ自体は公知のものでよく、例えば直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食用色素等に代表される水溶性染料であり、特にインクジェット記録方式のインクとして好適であり、上記の被記録材との組合せで定着性、発色性、鮮明性、安定性、耐光性その他の要求される性能を満たす画像を与えるものとして好ましいものは、例えば、

C.I.ダイレクトブラック17,19,32,51,71,108,146

C.I.ダイレクトブルー6,22,25,71,86,90,106,199

C.I.ダイレクトレッド1,4,17,28,83

C.I.ダイレクトイエロー12,24,26,86,98,142

C.I.ダイレクトオレンジ34,39,44,46,60

C.I.ダイレクトバイオレット47,48

C.I.ダイレクトブラウン109

C.I.ダイレクトグリーン59

等の直接染料、

C.I.アシッドブラック2,7,24,26,31,52,63,112,118  
 C.I.アシッドブルー9,22,40,59,93,102,104,113,117,120,167,229,234  
 C.I.アシッドレッド1,6,32,37,51,52,80,85,87,92,94,115,180,256,317,315  
 C.I.アシッドエロー11,17,23,25,29,42,61,71  
 C.I.アシッドオレンジ7,19  
 C.I.アシッドバイオレット49  
 等の酸性染料が好ましく、その他、  
 C.I.ベシツクブラック2  
 C.I.ベシツクブルー1,3,5,7,9,24,25,26,28,29  
 C.I.ベシツクレッド1,2,9,12,13,14,37  
 C.I.ベシツクバイオレット7,14,27  
 C.I.フードブラック1,2  
 等も使用できる。

上記の染料の例は本発明の記録方法に適用できるインクに対して特に好ましいものであり、本発明に使用するインク用の染料はこれらの染料に限定されるものではない。

このような水溶性染料は、従来のインク中において一般には約0.1~20重量%を占める割合で使用されており、本発明においてもこの割合と同様でよい。

本発明に用いる水系インクに使用する溶媒は、水または水と水溶性有機溶剤との混合溶媒であり、特に好適なものは水と水溶性有機溶剤と混合溶媒であって、水溶性有機溶剤としてインクの乾燥防止効果を有する多価アルコールを含有するものである。また水としては種々のイオンを含有する一般の水でなく、脱イオン水を使用するのが好ましい。

インク中の水溶性有機溶剤の含有量は、一般にはインクの全重量に対して重量%で0~95重量%、好ましくは10~80重量%、より好ましくは15~50重量%の範囲である。

また本発明に用いるインクは上記の成分の外に必要に応じて、界面活性剤、粘度調整剤、表面張力調整剤等を包含し得る。

本発明方法において、前記の特定の被記録材に上記のインクを付与して記録を行うためのインクジェット記録方法は、インクをノズルより効果的に離脱させて、射程体である被記録材にインクを付与し得る方式であればいかなる方式でもよく、それらの方式の代表的なものは、例えばアイイーイーイー トランス アクションズ オン インダストリー アプリケーションズ (IEEE Transactions on Industry Applications) Vol. JA-13, No. 1 (1977年2,3月号)、日経エレクトロニクスの1976年4月19日号、1973年1月29日号および1974年5月6日号に記載されている。これらに記載の方式は本発明の方法に好適なものであり、その幾つかを説明すると先ず静電吸引方式があり、この方式ではノズルとノズルの数mm前方に置いた加速電極との間に強電界を与えて、ノズルよりイン

クを粒子化して次々に引出し、引出したインクが偏向電極間を飛翔する間に情報信号を偏向電極に与えて記録する方式と、インク粒子を偏向することなく情報信号に対応してインク粒子を噴射する方式とがあり、いずれも本発明の方法に有効である。

第2の方式としては小型ポンプでインクに高圧を加え、ノズルを水晶振動子等で機械的に振動させることにより強制的に微小インク粒子を噴射する方式であり、噴射されたインク粒子は噴射と同時に情報信号に応じて帯電させる。帯電したインク粒子は偏向電極板間を通過する際、帯電量に応じて偏向される。この方式を利用した別の方式としてマイクロドットインクジェット方式と称される方式もあり、この方式ではインク圧力、励振条件をある範囲の適正值に保ち、ノズル先端より大小二種類のインク液滴を発生し、この中小径液滴のみを記録により利用するものである。この方式の特徴は、従来並みの太いノズル口径でも微小液滴群を得ることができる。

第3の方式としてはピエゾ素子方式があり、この方式ではインクに加える圧力手段として他方式の如くポンプの様な機械的手段でなく、ピエゾ素子を利用する。ピエゾ素子に電気信号を与えて機械的変移を生じさせることによりインクに圧力を加え、ノズルより噴射させる方式である。

また特開昭54-59936号公報に記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方式も有効に使用することができる。

#### 〔発明の効果〕

本発明の被記録材は、インク吸収能の高い顔料を表層に多量に含有しているのでインク滴が顔料に捕捉及び吸収される確率が高く、その為にインクの滲み及び拡散が抑制され、その結果ドット形状が改良されて優れたインク吸収性、解像度、発色性、発色濃度等を示す。

更に本発明は上記に示すようなコート紙としてのインクジェット記録適性をもちながらコート紙特有の画像保存性の問題も少なく、本発明の被記録材と多色インクを用いたインクジェット記録方式による記録方法に於いては、得られた画像を1乃至数ヶ月、直射日光のあたらないオフィスの壁や引き出しの中に保存しておいた際の室内変色の問題が生じない。

#### 〔実施例〕

次に実施例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。なお文中、部または%とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

実施例1~3、参考例1~5及び比較例1~7

坪量100g/m<sup>2</sup>、サイズ度22秒の上質紙を基材とし、この基材上に下記の塗工組成物を乾燥塗布量が20g/m<sup>2</sup>となるようにパーコーター法で塗工し、110°Cで5分間熱風乾燥し、本発明の被記録材および参考用、比較用の被記録

材を得た。

(塗工液組成1)

顔料 25部

ポリビニルアルコール (PVA-117クラレ製) 3

ポリビニルアルコール (PVA-105クラレ製) 3

シラン変性ポリビニルアルコール (R-1130クラレ製)

4

水 200

(塗工液組成2)

顔料 25部

ポリビニルアルコール (PVA-117クラレ製) 5

カチオン変性ポリビニルアルコール (PVA-C-118-2Aクラレ製) 5

ポリアミン耐水化剤 (ポリフィックス601昭和高分子

製)

\* (60%水溶液) 3

蛍光増白剤 (Kayco11 BRAL新日曹化工製) 0.3

水 200

(塗工液組成3)

顔料 27部

ポリビニルアルコール (PVA-117クラレ製) 6

ポリビニルアルコール (PVA-105クラレ製) 12

ポリアミン系耐水化剤 (PAS-A 日東紡)

(50%水溶液) 3

蛍光増白剤 (Kayco11 BRAL新日曹化工製) 0.3

水 200

上記の塗工液組成と表2の顔料との組合せによる本発明の実施例、比較例それぞれの配合を第1表に示した。

\*  
第1表

	塗工液組成	使用顔料
参考例 1	1	A
" 2	1	B
実施例 1	2	A
" 2	2	C
" 3	2	D
参考例 3	1	E
" 4	2	F
" 5	1	G
比較例 1	1	H
" 2	1	I
" 3	2	J
" 4	1	M
" 5	1	N
" 6	2	O
" 7	2	P

第1表中、

A:ケイ酸塩鉱物

C:ケイ酸マグネシウム

E:炭酸マグネシウム

O:酸化アルミニウム

P:二酸化チタン

であり、B、D、F～Nのサンプルはすべてシリカである。

このうち、Nは乾式法(気相法)により製造されたもの、それ以外は湿式法により製造されたシリカである。

第2表

サンプル	商 標 名	メーカー	pH
A	ミズカナイト P-1	水沢化学	8.0
B	ミズカシル P-832	水沢化学	10.0
C	キョーワード 600	協和化学	10.2
D	トクシル Gu	徳山曹達	8.2
E	炭酸マグネシウム TT	徳山曹達	10.3
F	ニブシル NA	日本シリカ工業	10.4
G	ニブシル G-300	日本シリカ工業	10.2
H	サイドロイド 72	富士デヴィソン	6.1
I	ニブシル HD-2	日本シリカ工業	5.8
J	ミズカシル P-78D	水沢化学	6.0
K	フイネシル X-37(B)	徳山曹達	6.2
L	サイドロイド 620	富士デヴィソン	6.5
M	トクシル K-41	徳山曹達	5.8
N	アエロジル 200	日本アエロジル	5.7
O	アエロジル アルミニウムオキ サイド-C	日本アエロジル	6.4
P	テイパーク T-820	石原産業	6.4

## 実施例 4

顔料Fを用いた塗工組成物1を乾燥塗工量 $20\text{g}/\text{m}^2$ となるようにバーコーター法で塗工し、参考例1と同様にして基材上にコート層を形成した後、該コート層上に顔料B、塗工組成物3を用いて乾燥塗工量 $8\text{g}/\text{m}^2$ の上層を同様に形成し、本発明の被記録材を得た。

## 比較例 8

顔料Fを用いるかわりに顔料Lを使用し、顔料Bのかわりに顔料Kを用いた以外は、実施例4と同様にして比較用の被記録材を得た。

## 比較例 9,10

市販のインクジェット用コート紙NM（三菱製紙製）、FC-3（十條製紙製）を比較用の被記録材として用いた。

## 実施例5、参考例6、7

用いる顔料および乾燥塗工量を下表のようにした以外は実施例4と同様に本発明の被記録材を得た。

	下層	上層
参考例6	D: $20\text{g}/\text{m}^2$	G: $8\text{g}/\text{m}^2$
参考例7	E: $24\text{g}/\text{m}^2$	N: $4\text{g}/\text{m}^2$
実施例5	J: $14\text{g}/\text{m}^2$	A: $14\text{g}/\text{m}^2$

上記の被記録材のインクジェット記録適性は、 $1\text{mm}\times 16$ 本の割合のノズル間隔で128本のノズルを備えたインクジェットヘッドをY,M,C,BKの4色分有するインクジェットプリンター（a）と $1\text{mm}\times 8$ 本の間隔で24本のノズルを4色分有するインクジェットプリンター（b）とを用い、下記組成のインクによりインクジェット記録を行い

評価した。

## ◎ インク組成（I）

染料 2部  
エタノール 5部  
ジエチレングリコール 15部  
水 78部

## ・ 染料（インクI）

Y:C.I.ダイレクトイエロー 86  
M:C.I.アシッドレッド 35  
C:C.I.ダイレクトブルー 199  
BK:C.I.ダイレクトブラック 17

## ◎ インク組成（II）

染料 2部  
ジエチレングリコール 20部  
ポリエチレングリコール#200 15部  
n-メチル-2-ピロリドン 10部  
水 53部

## ・ 染料（インクII）

Y:C.I.アシッドイエロー 42  
M:C.I.アシッドレッド 92  
C:C.I.ダイレクトブルー 86  
BK:C.I.ダイレクトブラック 51

## ◎ インク組成（III）

インク組成（II）に染料としてC.I.アシッドブラック26を用いた。

評価は次に示す項目について行った。結果は第3表に示した。

## 測定及び評価方法

(1) オゾン試験によるC.I.フードブラック2の変色 $\Delta E^*ab$ は前記方法により測定した。

(2) インク吸収性はインク(1)を用いたインクジェットプリンター(a)を用いて評価した。記録画像の2色のインクの混色部で単色部より線太りのひどいものを×、ないものを○、わずかにあるものを△とし、3色の混色部でもないものを◎とした。

(3) 画像鮮明性はインク(1)、プリンター(a)を用いて印字した際、フェザリング等がなくエッジが鮮明な画像が得られるものを○、そうでないものを×とした。

\* (4) 室内保存性(1)はインク(1)、(II)、プリンター(a)を用いてカラー画像を形成し、オフィスの壁にはって、6カ月間放置した。同じ画像を同様に6ヶ月間クリアーポケットファイルの中に保存した画像と比べて変色のみとめられないものを○、変色がはげしいものを×、その中位のものを△とした。

(5) 室内保存性(2)は、インク(III)、プリンター(b)を用いてBKのベタパターンを印字し、

(4)と同様にオフィスの壁にはって1ヶ月間放置した。この画像の色度と印字直後の画像の色度との差 $\Delta E^*ab$ を求め、室内変色性を評価した。

第3表

	$\Delta E^*ab$	インク吸収性	画像鮮明性	室内保存性 1 (I) (II)	室内保存性 2 (III)
参考例 1	5.9	○	○	○	0.9
" 2	4.1	○	○	○	2.3
実施例 1	4.5	○	○	○	1.2
" 2	9.1	△	○	○	6.3
" 3	9.3	○	○	○	5.6
参考例 3	4.9	○	○	○	3.4
" 4	16.4	○	○	○	8.4
" 5	14.8	○	○	△	5.8
実施例 4	8.8	◎	○	○	5.7
参考例 6	12.2	◎	○	△	9.0
" 7	7.5	◎	○	○	4.2
" 8	7.3	◎	○	○	5.2
実施例 5	23.6	○	○	×	15.3
比較例 1	22.8	○	○	×	15.0
" 2	21.0	○	○	×	12.9
" 3	27.8	○	○	×	13.7
" 4	21.8	△	○	×	12.5
" 5	23.6	○	○	×	14.1
" 6	23.8	×	△	×	14.5
" 7	25.2	◎	○	×	18.3
" 8	32.0	◎	○	×	21.6
" 9	34.0	◎	○	×	20.0

」と補正する。